

**CATALYST FOR OLEFIN LOW POLYMERIZATION AND LOW POLYMERIZATION USING THE SAME****Publication number:** JP8325319**Publication date:** 1996-12-10**Inventor:** OGURI MOTOHIRO; AOYAMA TAKAMITSU; MIMURA HIDEYUKI; KOIE YASUYUKI**Applicant:** TOSOH CORP**Classification:****- International:** **C07F11/00; C08F4/60; C08F4/69; C07F11/00; C08F4/00;** (IPC1-7): C08F4/69; C07F11/00**- European:****Application number:** JP19950135138 19950601**Priority number(s):** JP19950135138 19950601

Report a data error here

**Abstract of JP8325319**

**PURPOSE:** To obtain the subject catalyst comprising a chromium compound, a pyrrole-containing compound, an alkyl metal compound and a specific superstrong acid salt, capable of carrying out low polymerization reaction in extremely high activity without using a halide. **CONSTITUTION:** This catalyst for low polymerization for an olefin comprises (A) a chromium compound, (B) a pyrrole-containing compound, (C) an alkyl metal salt and (D) a superstrong acid salt of the formula  $M(OSO_2CF_3)_q$  (q is 1-4; M is an element of the group IA, IIA, IIIA, VIII, IB, IIB, IIIB and IVB) (e.g. tin trifluoromethanesulfonate, etc.). A compound of the formula  $CrAmBn$  (m is 1-6; n is 0-4; A is a 1-20C alkyl, alkoxy, carboxyl, and beta-diketonate, etc.; B is a nitrogen-containing compound, a phosphorus-containing compound, an arsine-containing compound, etc.) is preferably used as the component A. A compound of the formula  $M'RpXq$  ((p) is  $0 < p \leq 3$ ; (q) is  $0 < q < 3$ ,  $p+q$  is 1-3; M' is lithium, magnesium, zinc, etc.; R is a 1-10C alkyl; X is H, an alkoxy, etc.) is preferably used as the component C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325319

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/89	M F G		C 0 8 F 4/69	M F G
C 0 7 F 11/00		9450-4H	C 0 7 F 11/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-135138

(22)出願日 平成7年(1995)6月1日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 小栗 元宏

三重県四日市市別名6-7-8

(72)発明者 青山 陸充

三重県四日市市羽津乙129

(72)発明者 三村 英之

三重県四日市市羽津乙129

(72)発明者 鯉江 泰之

三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54)【発明の名称】 オレフィン低重合用触媒及びこれを用いた低重合方法

(57)【要約】

【目的】 オレフィンの低重合反応、特にエチレンから L L D P E の原料モノマーとして有用な 1-ヘキセンを効率よく製造し得る、塩素や臭素元素を含まない触媒系を提供する。

【構成】 クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び下記一般式  $M(O S O_2 C F_3)_q$ 。(式中、q は 1~4 の整数であり、M は周期律表第 I A、I I A、I I I A、V I I I、I B、I I B、I I I B 又は I V B 族の元素を表す。) で示される超強酸塩からなるオレフィン低重合用触媒。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び下記一般式(1)



(式中、qは1~4の整数であり、Mは周期律表第1A、11A、111A、VII1、1B、11B、111B又は1VB族の元素を表す。)で示される超強酸塩からなるオレフィン低重合用触媒。

【請求項2】 クロム化合物が、下記一般式(2)



(式中、mは1~6の整数であり、nは0~4の整数である。Aは炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、β-ジケトンナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、硝酸基、硫酸基並びに酸素からなる群より選ばれた1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた1種以上を表す)であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン低重合用触媒。

【請求項3】 アルキル金属化合物が下記一般式(3)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1~3である。M<sup>+</sup>はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムである。Rは炭素数1~10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、Xは酸素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のオレフィン低重合用触媒。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のオレフィン低重合反応用触媒の存在下で、オレフィンを低重合することを特徴とするオレフィンの低重合反応方法。

【請求項5】 オレフィンがエチレンであり、主生成物が1-ヘキセンであることを特徴とする請求項4に記載のオレフィンの低重合反応方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び超強酸塩からなるオレフィン低重合用触媒、及びこれを用いたオレフィンの低重合方法に関する。さらに詳しくは、特にエチレンから線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料コモモノーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造しうるエチレンの低重合用触媒、及びこれを用いたエチレンの低重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレン等のオレフィンを低重合して1-ヘキセンを製造する反応において、クロム触媒を用い

2

ることは公知である。例えば、米国特許第3347840号明細書及び特開昭62-265237号公報には、クロム化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドからなる触媒系が開示されている。また、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル及び塩素又は臭素元素を含むハロゲン化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、米国特許第3347840号明細書及び特開昭62-265237号公報に記載の方法では、一定の物性を有するポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドを再現性よく合成することが難しい、保存安定性に乏しい等、触媒の再現性の点で問題があった。

【0004】 また、特開平6-239920号公報に記載の方法は、不安定なポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドを用いない点で優れている。しかし、触媒系に塩素や臭素元素を含むハロゲン化合物が含まれており、これらハロゲン化合物は反応後、触媒失活工程で塩化水素や臭化水素として遊離し、その一部は生成α-オレフィンに付加して有機ハロゲン化合物となり、これが製品中に混入し、製品純度を低下させたり、製品品質を低下せたりする恐れがあった。

【0005】 本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はオレフィンの低重合反応、特にエチレンからLLDPEの原料コモモノーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し得る、塩素や臭素元素を含まない触媒系を提供することにある。また、上記オレフィン低重合用触媒を用いて行うオレフィンの低重合方法に関する。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び特定の超強酸塩からなる触媒を用いてオレフィンの低重合反応を行うと高い活性で低重合反応が進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち本発明は、クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び下記一般式(1)



(式中、qは1~4の整数であり、Mは周期律表第1A、11A、111A、VII1、1B、11B、111B又は1VB族の元素を表す)で示される超強酸塩からなるオレフィン低重合用触媒、及びこの触媒の存在下にオレフィンを低重合する方法に関する。

【0008】 次に、本発明について更に詳しく説明する。

【0009】 本発明において使用される超強酸塩は、下記一般式(1)



3

(式中、qは1~4の整数であり、Mは周期律表第I A、II A、III A、VII I、I B、II B、III B又はIV B族の元素を表す。)である。

【0010】これらのルイス酸化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム、トリフルオロメタンスルホン酸カルシウム、トリフルオロメタンスルホン酸バリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ニッケル、トリフルオロメタンスルホン酸銅(II)、トリフルオロメタンスルホン酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸スズ(II)、トリフルオロメタンスルホン酸ポロン、トリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ガリウム等が挙げられる。これらのうち入手の容易さからトリフルオロメタンスルホン酸スズ(II)が好ましく用いられる。これらの超強酸誘導体は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0011】超強酸塩の使用量は、クロム化合物1モルに対して1~200当量であり、好ましくは2~150当量、より好ましくは10~100当量である。超強酸塩の使用量がクロム化合物1モルに対して1当量未満の場合は低重量反応活性が十分得られない。一方、その使用量がクロム化合物1モルに対して200当量を超える場合には触媒活性が増加せず経済的に好ましくない。

【0012】本発明で使用されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(2)



(2)

(式中、mは1~6の整数であり、nは0~4の整数である。Aは炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、β-ジケトンナート基、β-ケトエステル基及びβ-メチル、ハロゲン原子、硝酸基、硫酸基並びに酸素からなる群より選ばれた1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0013】炭素数1~20のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリル基又はトリメチルシリルメチル基等が挙げられる。炭素数1~20のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基又はブトキシ基等が挙げられる。炭素数1~20のカルボキシル基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセート基、プロピオネート基、ブチレート基、ネオペンタンエート

4

基、2-エチルヘキサノエート基、オキシ-2-エチルヘキサノエート基、ジクロロエチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアレート基、ペンゾエート基、又はナフエート基等が挙げられる。炭素数1~20のβ-ジケトンナート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジエノエート基、ペンゾイルアセトナート基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0014】窒素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、アミン、ピリジン、アミド又はニトリ等が挙げられる。リン含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ホスフィン、ホスファイト又はホスフィンオキシド等が挙げられ、酸素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、エステル、エーテル、アルコール又はケトン等が挙げられる。硫黄含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、二硫化炭素、スルホン、チオフェン又はスルフィド等が挙げられる。

【0015】上記一般式(2)で表されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、クロム(II)ジメチル、クロム(III)トリメチル、クロム(IV)テトラメチル、クロム(III)トリス(α-アリル)、クロム(II)テトラキス(α-アリル)、クロム(IV)テトラキス(トリメチルシリルメチル)、クロム(IV)テトラエトキシド、クロム(IV)テトラキス(iso-プロポキシド)、クロム(IV)テトラキス(tert-ブトキシド)、クロム(II)ビス(アセチート)、クロム(III)トリス(アセチート)、クロム(II)ビス(プロピオネート)、クロム(III)トリス(プロピオネート)、クロム(II)トリス(ブチレート)、クロム(II)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(II)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(オキシ-2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ジクロロエチルヘキサノエート)、クロム(II)トリス(ラウレート)、クロム(II)ビス(ラウレート)、クロム(III)トリス(ステアレート)、クロム(II)ビス(ステアレート)、クロム(III)トリス(ペンゾエート)、クロム(II)ビス(ナフエート)、クロム(III)トリス(ナフエート)、クロム(II)オキザレート、クロム(II)ビス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、ク

5

ロム(111)トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)、クロム(111)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオネート)、クロム(111)トリス(ペンゾルアセトナート)、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム等が挙げられる。

【0016】さらに、トリクロロトリアニンクロム(111)、ジクロロビス(ビリジン)クロム(111)、ジクロロビス(4-エチルビリジン)クロム(111)、トリクロロトリビリジンクロム(111)、トリクロロトリ(4-イソプロピルビリジン)クロム(111)、トリクロロトリ(4-エチルビリジン)クロム(111)、トリクロロトリ(4-フェニルビリジン)クロム(111)、トリクロロ(1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)クロム(111)、ジクロロジントロシルビス(4-エチルビリジン)クロム(111)、ジクロロジントロシルビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(111)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(111)、トリクロロトリ(トリフェニルホスフィン)クロム(111)、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-エチルホスフィン]クロム(111)、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-ユープロピルホスフィン]クロム(111)、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-シクロヘキシルホスフィン]クロム(111)、トリクロロ[1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタン]クロム(111)、トリクロロ[トリス(2-ジエチルホスフィノエチル)ホスフィン]クロム(111)、トリクロロビス(トリブチルホスフィン)クロム(111)、ダイマー、トリクロロトリ(ブチルアセテート)クロム(111)、トリクロロトリ(エチルアセテート)クロム(111)、トリクロロトリ(テトラヒドロフラン)クロム(111)、トリクロロトリ(ジオキサン)クロム(111)、トリクロロトリ(1, 4-ジオキサン)クロム(111)、トリクロロトリ(1, 4-ジオキサン)クロム(111)、トリクロロトリ(1, 4-ジオキサン)クロム(111)、トリクロロトリ(2-エチルヘキサノール)クロム(111)等が挙げられる。

【0017】これらのうち活性の面からクロム(111)トリス(2-エチルヘキサノエート)が好ましく用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用するのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0018】本発明において使用されるピロール含有化合物は、ピロール環構造を有する化合物であればいかなる化合物でもよく、特に限定するものではないが、例えば、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、2, 4-ジメチル-3-エチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テト

6

ラクロピロール、2-アセチルピロール、3-アセチルピロール、4-ジメチルピロール、ピロール-2-カルボニル、ピロール-2-カルボキサルデヒド、エチル-2, 4-ジメチル-5-エトキシカルボニル)-3-ピロール-プロピオネート、エチル-3, 5-ジメチル-2-ピロールカルボキレート、テトラヒドロインドール等のピロール、リチウムピロリド、ナトリウムピロリド、カリウムピロリド、セシウムピロリド、ジエチルアルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ジイソブチルアルミニウムピロリド、ナトリウム-2, 5-ジメチルピロリド、カリウム-2, 5-ジメチルピロリド、セシウム-2, 5-ジメチルピロリド、ジエチルアルミニウム-2, 5-ジメチルピロリド、エチルアルミニウムビス(2, 5-ジメチルピロリド)、アルミニウムトリ(2, 5-ジメチルピロリド)、ジイソブチルアルミニウム-2, 5-ジメチルピロリド等の金属ピロリドが挙げられる。これらのうち活性の面からピロール又は、2, 5-ジメチルピロールが好ましく用いられる。また、前記ピロール含有化合物はそれぞれ単独で使用するのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0019】ピロール含有化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して1~100当量であり、好ましくは2~50当量、より好ましくは3~15当量である。ピロール含有化合物の使用量がクロム化合物1モルに対して1当量未満の場合は低重合反応活性が十分得られず、多量のポリマーを生成する。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して100当量を超える場合には触媒活性が低下する傾向にあり経済的に好ましくない。

【0020】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(3)



(式中、 $p$ は $0 < p \leq 3$ であり、 $q$ は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は1~3である。 $M^+$ はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムである。 $R$ は炭素数1~10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、 $X$ は水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が挙げられる。

【0021】炭素数1~10のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基又はオクチル基等が挙げられる。

【0022】アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロキシ基又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素等

が挙げられる。

【0023】なお、上記一般式(3)において、M'がAlで、pとqがそれぞれ1、5のとき、 $AlR_{1-p}X_{1+p}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $AlR_3X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0024】上記一般式(3)で示されるアルキル金属化合物としては、例えばn-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリドが挙げられる。これらのうち入手の容易さ及び活性の面からトリメチルアルミニウムやトリエチルアルミニウムが好ましく用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0025】アルキル金属化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して0.1~10、0.00当量であり、好ましくは3~30、0.00当量、より好ましくは10~1,000当量である。

【0026】本発明のオレフィンの低重合反応用触媒は、前記のクロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び超強酸塩を原料として、溶媒中で接触させることにより調製される。接触方法は特に制限されないが、例えば、低重合反応原料であるオレフィンの存在下にクロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び超強酸塩を接触させて触媒を調製し、接触と同時に低重合反応を開始する方法、又はクロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び超強酸塩を前もって接触させて触媒を調製した後、オレフィンと接触させて低重合反応を行う方法が採られる。これらのうち触媒活性の面から特に前者が好ましく、具体的には(1)クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物、超強酸塩及びオレフィンをそれぞれ同時に独立に反応系を導入する、(2)アルキル金属化合物及び超強酸塩を含む溶液にクロム化合物、ピロール含有化合物及びオレフィンを導入する、(3)クロム化合物、ピロール含有化合物を含む溶液にアルキル金属化合物、超強酸塩及びオレフィンを導入する、といった方法

により触媒を調製することができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限はされない。

【0027】この触媒系を調製する際の、クロム化合物の濃度は特に制限されないが、通常溶媒1リットルあたり、0.001マイクロモル~10モル、好ましくは0.01マイクロモル~1モルの濃度で使用される。またここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂環式炭化水素、及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素が挙げられる。また反応原料のオレフィンそのもの、又は反応生成物、例えば、1-ヘキセン、オクテン、デセン、ドセン等を溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素は、触媒系の活性を阻害することからあまり好ましくないが、低重合反応に差し支えない程度に含まれていてもよい。

【0028】また、クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び超強酸塩を接触させる際の温度は-100~250℃、好ましくは0~200℃である。触媒系の調製時間は特に制限されず、0分~24時間、好ましくは0分~2時間である。なお、触媒調製のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、触媒調製原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0029】このようにして調製された触媒系を用いてオレフィンの低重合反応を行なう。本発明においてクロム触媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒で希釈し、低重合反応液1リットルあたり、クロム化合物が0.001マイクロモル~10ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル~6ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0030】本発明において用いられるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等のα-オレフィン類、2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン等の内部オレフィン類、イソブチレン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン等の分岐オレフィン類、及び1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等のジオレフィン類等が挙げられる。これらのうち

9

$\alpha$ -オレフィン類が好適であり、特にエチレンを低重合した場合、高活性で1-ヘキセンを得ることができる。

【0031】本発明における低重合反応の温度は、-100℃～250℃であるが、好ましくは0～200℃である。反応圧力は、絶対圧で0～300 kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0～150 kg/cm<sup>2</sup>である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、10分～6時間である。また、オレフィンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるオレフィンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、低重合反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、オレフィンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0032】本反応は、同分式、半連続式、連続式のいずれでも実施できる。低重合反応終了後、未反応エチレンが分離され、次いで反応液に例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した炭化クロム触媒は公知の脱炭処理方法、例えば、水又はアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成したオレフィンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリマーは、反応液出口で公知の遠心分離法や生成オレフィンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

【0033】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

10

温度計、触媒フィード管及び攪拌装置を備えた内容積300 mlのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.144 mol/lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液4.2 ml、41.0 mmol/lのトリフルオロメタンスルホン酸すず(11)/シクロヘキサン懸濁液1.0 mlと乾燥したシクロヘキサン100 mlを反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に7.3 mmol/lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液2.7 ml及び20.0 mmol/lの2,5-ジメチルピロール/シクロヘキサン溶液3.0 mlを仕込んだ。

【0034】反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1,000 rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりクロム化合物が反応容器側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40 kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0035】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1 mmHg, 100℃)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
<b>触媒系</b>			
Cr化合物	Cr (2-EH) 3	Cr (2-EH) 3	Cr (2-EH) 3
mmol	0.020	0.020	0.020
ピロール含有化合物	2,5-DMP	2,5-DMP	2,5-DMP
mmol	0.060	0.060	0.060
金属アルキル化合物	Et3Al	Et3Al	Et3Al
mmol	0.600	0.600	0.600
超強酸塩	Sn (OSO2CF3) 2	Sn (OSO2CF3) 2	-
mmol	0.040	0.200	-
<b>反応条件</b>			
反応温度	℃	80	80
エチレン圧	kg/cm <sup>2</sup>	40	40
反応圧力	kg/cm <sup>2</sup>	40	40
反応時間	分	30	30
<b>結果</b>			
触媒活性	kg-1-ヘキセン/g-Cr・時間		
	13.5	18.4	8.9
触媒	wt%	99.4	99.6
固体 (PE)	wt%	0.6	0.4
液体 (w)	wt%		0.7
生成物分布			
C4	13.0	9.0	17.9
C6	61.3	64.9	58.3
C8	3.3	4.8	2.3
C10	18.2	16.6	17.3
C12+	4.2	4.7	4.2
C6等収率	wt%	88.9	90.3
			87.6

(2-E) Cr (2-EH) 3; クロム (III) トリス (2-エチルヘキサノエート); 2,5-DMP; 2,5-ジメチルピロール; C4; プテン; C6; ヘキセン; C8; オクテン; C10; デカン; C12+; ドデカン以上; 高圧オレフィン; PE; ポリエチレン; C6等収率 = (ヘキセン/全ヘキセン) × 100

## 【0037】実施例2

41.0 mmol/l のトリフルオロメタンスルホン酸 (11) / シクロヘキシン懸濁液を 4.9 ml 用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1にあわせて示す。

## 【0038】比較例1

トリフルオロメタンスルホン酸 (11) / シクロヘキシン懸濁液添加しなかったこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1にあわせて示す。

## 【0039】

【発明の効果】本発明によれば、クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び特定の超強酸塩からなる触媒を用いてオレフィンの低重合反応を行うと、塩素又は臭素元素を含むハロゲン化合物を使用することなく、高い活性で低重合反応を行うことができる。特に原料オレフィンとしてエチレンを用いる場合にはLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造することができる。